

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **57-023675**

(43)Date of publication of application : **06.02.1982**

(51)Int.CI.

C09K 11/477

// **G03C 1/92**

(21)Application number : **55-097249**

(71)Applicant : **KASEI OPTONIX CO LTD**

(22)Date of filing : **16.07.1980**

(72)Inventor : **NISHIMURA**

YOSHITSUGU

KODERA NOBORU

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND RADIATION IMAGE CONVERSION PANEL USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: A fluorescent substance that comprises a specifically composed divalent metal fluorohalide fluorescent substance containing arsenic and silicon as coactivator of europium, thus showing accelerated phosphorescent emission with high brightness and giving high-sensitive radiation image conversion panels.

CONSTITUTION: Arsenic and silicon are included as coactivators of europium to give a divalent metal fluorohalide fluorescent substance of the formula [M^{II} is beryllium, magnesium, calcium; X is chlorine, bromine, iodine; A is arsenic, silicon; a, x, y, z are in the range of $0.5 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq x \leq 1$, $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$, (preferably $10^{-5} \leq y \leq 10^{-2}$), $0 < z \leq 5 \times 10^{-3}$, (preferably $10^{-7} \leq z \leq 2 \times 10^{-3}$)] and the resultant fluorescent substance is used to give a radiation image conversion panel.

EFFECT: The product shows high-brightness

instant emission and thermal light emission.

USE: Sensitized paper and CRT utilizing the instant emission and thermal fluorescence dosimeter utilizing the thermal light emission.

(Ba_{1-x}M^{II}_x)F_z·aBaX₂·yEu_z·zA

① 日本国特許庁 (JP)
 ② 公開特許公報 (A)

③ 特許出願公開
 昭57-23675

6Int. Cl.
 C 09 K 11/477
 #G 03 C 1/92

識別記号

府内整理番号
 6785-4H
 6791-2H

登録公開 昭和57年(1982)2月6日
 発明の数 2
 番査請求 未請求

(全10頁)

④ 蛍光体および該蛍光体を用いた放射線像変換
 パネル

特 願 昭55-97249
 出 願 昭55(1980)7月16日
 発明者 西村芳賀
 小田原市鴨宮785-1

⑤ 発明者 小寺昇
 小田原市中町1-1-1-905
 出願人 化成オプトニクス株式会社
 東京都港区浜松町2丁目7番18
 号
 代理入 弁理士 柳田征史 外1名

明細書

1.発明の名称

蛍光体および改質蛍光体を用いた放射線像変換パネル

2.特許請求の範囲

(1)組成式:

$(Ba_{1-x}M^{II}_x)F_2-a\beta_0X_2:yEu_zA$
 (但しM^{II}はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、Xは培素、臭素および溴素のうちの少なくとも1種、Aは硫酸および塗素のうちの少なくとも1種であり、x、yおよびzはそれぞれ0.5≤x≤1.25、0≤y≤1、10⁻⁶≤z≤2×10⁻¹および0≤z≤5×10⁻³なる条件を満たす値である)

で表わされる2種金属フロロハロゲン化物蛍光体。

(2) 上記(1)が10⁻³≤z≤10⁻²なる条件を満たす値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の2種金属フロロハロゲン化物蛍光体。

(3) 上記(2)が10⁻²≤z≤2×10⁻¹なる条件を満たす値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の2種金属フロロハロゲン化物蛍光体。

(4) 線屈性蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、上記(2)の組成式

$(Ba_{1-x}M^{II}_x)F_2-a\beta_0X_2:yEu_zA$

(但しM^{II}はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、Xは培素、臭素および溴素のうちの少なくとも1種、Aは硫酸および塗素のうちの少なくとも1種であり、x、yおよびzはそれぞれ0.5≤x≤1.25、0≤y≤1、0≤z≤5×10⁻³なる条件を満たす値である)

3.発明の詳細な説明

本発明は2価金属クロロハロゲン化物誘光体および酸化光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルに関するもの。

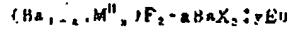
従来、放射線像が画像として得るのには、銀塗膜材料からなる乳剝離層を有する写真フィルムを使用する、いわゆる写真法が利用されているが、近來既存の技術者の間でから銀塗を用しないで放射線像を画像化する方法が望まれるようになつた。

ところで、かる世の蛍光体はその蛍光体に電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を吸収せしめた後可視光線あるいは赤外線である電磁波で励起すると発光を示す。この現象は「顕影」と呼ばれ、現だを示す蛍光体は「顕影性蛍光体」と呼ばれるが、銀塗を使用しない放射線像変換方法の一つとして、この種は性蛍光体を使用する放射線像変換方法が知られている（米国特許第3,859,527号）。この方法は顕影性蛍光体からなる蛍光体層を

- 3 -

有する放射線像変換パネル（いわゆる顕影性放射線像変換パネル）を利用するもので、該パネルの蛍光体層は被写体を通過した放射線を吸収せしめ、しかる蛍光体層を可視光線あるいは紫外線で励起して顕影性蛍光体が蓄積した放射線エネルギーを發光として放出させ、これを検出することによつて被写体の放射線像を得るものである。この放射線像変換方法を実用するにあつては、放射線がX線等の電離放射線であり被写体が人である場合が多く、従つて被写体の放射線を観察できるだけ軽減せらるることが必要とされる。このような点から放射線像変換パネルに用いられる顕影性蛍光体としては顕影の発光強度がより弱いものが使用される。

組成式が

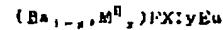


(但しM^{II}はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、X

- 4 -

は陽子、陰子および炭素のうちの少なくとも1種であり、x、yおよびzはそれそれぞれ0.5乃至1.25、0.5乃至1およそ1.0乃至2×10⁻²なる値を満たす値である)

で取扱われるユーロビウム付属2価金属クロロハロゲン化物誘光体は実用的な顕影性蛍光体であり、放射線を照射し吸収せしめた後450乃至800nmの光で励起すると高輝度の顕影発光を示す。このユーロビウム付属2価金属クロロハロゲン化物誘光体は一部公知である。例えば特開昭55-12143号および特開昭55-12145号は、その組成式が



(但しM^{II}はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、Xは陰子、炭素、および炭素のうちの少なくとも1種であり、xおよびyはそれぞれ0.5乃至0.6および0.5乃至2×10⁻²なる値を満

たす物である)

で表わされる 2 滴金屬フロロハロゲン化物極性蛍光体が記載されている。上記のように、極性蛍光体を放射線検査機器パネルに使用するに際してはより高輝度の輝光発光を示す極性蛍光体が望まれるとこから、上記ユーロビウム付添 2 滴金屬フロロハロゲン化物蛍光体よりもより高輝度の輝光発光を示す極性蛍光体が追加されている。

従つて、本発明は上記従来のユーロビウム付添 2 滴金屬フロロハロゲン化物蛍光体よりもより高輝度の輝光発光を示す蛍光体を提供することを目的とするものである。

また、本発明は上記従来のユーロビウム付添 2 滴金屬フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線検査機器パネルよりも高感度な放射線検査機器パネルを提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記目的を達成するために上記蛍光体の付添剤であるユーロビウムの共付

- 7 -

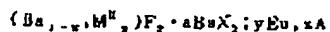
また、本発明の放射線検査機器パネルは極性蛍光体層からなる蛍光体層を有する放射線検査機器パネルにおいて、上記極性蛍光体が上記本発明の 2 滴金屬フロロハロゲン化物蛍光体からなることを特徴とする。

本発明の蛍光体は X 線、 γ 線等の電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収をした後、450 nm 至 800 nm の波長の光で発光すると、従来のユーロビウム付添 2 滴金屬フロロハロゲン化物蛍光体よりも著しく高輝度の輝光発光を示す。従つて、本発明の蛍光体からなる蛍光体層を有する本発明の放射線検査機器パネルは従来のユーロビウム付添 2 滴金屬フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線検査機器パネルよりも著しく高感度である。輝光輝度の点から上記本発明の蛍光体の相溶式のより好ましいとおぼしき従来はそれそれ 10^{-4} 至 10^{-3} 及び 10^{-2} 至 2×10^{-2} である。また本発明の蛍光体は電離放射線、

特許昭57-23675(3)

筋割について個々の実験を行なつて見た。その結果、ユーロビウムの共付添剤として硫酸銅および硫酸のうちの少なくとも 1 個を過量且つ蛍光体中に含有せしめれば上記蛍光体の輝度による発光輝度を著しく向上させることができることを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明の 2 滴金屬フロロハロゲン化物蛍光体は固形式が



(但し M^{II} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも 1 個、又は銅、錫および鉛のうちの少なくとも 1 個、A は硫酸銅および硫酸のうちの少なくとも 1 個であり、a、x、y および z はそれぞれ 0.5 以上 1.25、0 以上 $z = 1$ 、 10^{-4} 以上 2×10^{-1} および $x + z = 5 \times 10^{-3}$ なる條件を満たす値である)

で表わされるものである。

- 8 -

電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線の励起によつても近紫外乃至青色発光(瞬時発光)を示す。さらに本発明の蛍光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後加熱すると熱發光を示す。

本発明の蛍光体は以下に述べる製造方法によつて製造される。

先ず蛍光体原料としては

- 1) 鉛化ベリリウム (BaF_2)
- 2) 鉛化ベリリウム (BaF_2)、鉛化マグネシウム (MgF_2)、鉛化カルシウム (CaF_2)、鉛化ストロンチウム (SrF_2)、鉛化亜鉛 (ZnF_2) および鉛化カドミウム (CdF_2) からなる 2 滴金屬鉛化物の 1 個もしくは 2 個以上、
- 3) 鉛化ベリリウム ($BaCl_2$)、氯化ベリリウム ($BaBr_2$)、溴化ベリリウム (BaI_2)、塩化アンモニウム (NH_4Cl)、氯化アンモニウム (NH_4Br) および溴化アンモニウム (NH_4I) からなるハロゲン化物の 1 個もしくは 2 個以上、

- 9 -

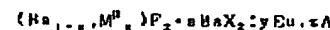
-541-

- 10 -

特開昭57-23675(4)

びとけそれぞれ $0.5 \leq z \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 \leq z \leq 5 \times 10^{-3}$ なる条件を満たす故である。

*) 塩化ニーロビウム (EuCl_3)、酸化ユーロビウム (Eu_2O_3)、堿化ユーロビウム (EuP_3)、硫酸ユーロビウム [$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$] 等のユーロビウム化合物の 1 構もしくは 2 構以上、および
*) 三碘化二矾素 (As_2O_3)、五碘化二矾素 (As_2O_5)、三氟化矾素 (AsF_3)、五氟化矾素 (AsF_5) 等の矾素化合物および二硫化硅素 (SiO_2)、オルト硅酸 (H_2SiO_4) 等の硅素化合物からなる化合物群より成ばれる化合物の 1 構もしくは 2 構以上が用いられる。上記各蛍光体原料を化学量論的れ



(但し M^{II} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも 1 構、 X は塩素、臭素および溴素のうちの少なくとも 1 構、 A は硫酸根および桂酸のうちの少なくとも 1 構であり、 x 、 y 、 z およ

なる組合組成式となるように算出し、ホールミル、ミキサー、ミル等を用いて充分に混合する。なお上記組合組成式の x 値が 0 である場合は上記螢光体原料 (4) は不要であり、 x 値が 1 である場合は上記螢光体原料 (1) は不要であり上記螢光体原料 (3) として少なくともハロゲン化バリウムを用いることを必須とする。また蛍光体原料の 1 つとしてハロゲン化アンモニウム (NH_4X) を用いる場合は上記化学量論以上の過剰のハロゲン (X) が原料配合物中に存在する場合もあるが、これら過剰のハロゲン (X) は以下述べる焼成の過程で NH_4X として反応系外へ散逸する。

次に上記原料混合物をアルミナルフボ、石英ルクボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は 500 乃至 1000

- 11 -

℃ が適当であり、略しまくは 700 乃至 950 ℃ である。焼成時間は原料混合物の充填量、採用する焼成装置等によつて異なるが一般には 1 乃至 6 時間が適当である。焼成は空気中で行なつてもよいが、アルゴンガス等換気、窒素ガス等用気素の中性雰囲気あるいは炭素雰囲気、少量の水蒸ガスを含む留蒸ガス等雰囲気等の弱還元性雰囲気中で焼成するのが好ましい。なお、上記焼成条件で一度焼成した焼成物を電気炉外に取り出し、粉砕した後同一条件で再焼成を行なえば得られる蛍光体の発光輝度をさらに高めることができる。焼成後得られる焼成物を粉砕し、その後洗浄、乾燥、研磨等の蛍光体製造において一般に採用されている各段操作を行なつて本発明の蛍光体を得る。

上述のようにして製造される本発明の 2 構金属フロロハロゲン化物蛍光体は既來のユーロビウム付属 2 構金属フロロハロゲン化物蛍光体よりも高輝度の輝度発光を示し、また高

- 12 -

輝度の瞬時発光および持続光を示す。

第 1 図は本発明の蛍光体に 80 KVp の X 線を照射した後 630 nm の光で励起した蛍光の輝度の発光スペクトルを例示するものであり、曲線 (a) および (b) はそれぞれ $\text{BaP}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 0.0002\text{Eu} \cdot 0.00002\text{As}$ 蛍光体および $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mg}_{0.05})\text{P}_2 \cdot \text{BaBr}_2 \cdot 0.0002\text{Eu} \cdot 0.00002\text{Si}$ 蛍光体の発光スペクトルである。第 1 図から明らかのように本発明の 2 構金属フロロハロゲン化物蛍光体はユーロビウムのみを付着部とする従来の 2 構金属フロロハロゲン化物蛍光体と同様におよそ 390 nm に発光スペクトルのピーカーを有する近紫外乃至青色の輝度発光を示す。なお、本発明の蛍光体を X 線、電子線、紫外線等の放射線で励起した場合の瞬時発光の発光スペクトルも第 1 図に例示される輝度の発光スペクトルとはほぼ同様であつた。本発明の蛍光体はその組成が上記組成式の範囲内で変化しても発光スペクトルはほとんど変化せず、いずれの蛍光体もおよそ 390 nm に発光ス

- 13 -

-542-

- 14 -

ペクトルのピークを有する近紫外乃至青色の輝光放光および瞬時発光を示す。

第2回は本発明の蛍光体の1つであるBaF₂・BaBr₂ : 0.0002Eu, 2As 融合体についての融蒸量(×値)と、この蛍光体に8.0 KVp のX線を照射した後630 nm の光で励起して輝光を起こさせた時の発光輝度との関係を示すグラフである。第2回において輝度の発光輝度を示す横軸は既往が未付記されていない従来の BaF₂・BaBr₂ : 0.0002As 融合体の輝度の発光輝度を1.00とする相対値で示されている。图2回から明らかなようにヨーロピウム付添量(γ値)が一定である場合、γ値がりべt ≤ 5 × 10⁻³ の範囲にある場合に BaF₂・BaBr₂ : 0.0002Eu, 2As 融合体は従来の BaF₂・BaBr₂ : 0.0002Eu 融合体よりも輝度の輝光放光を示し、この範囲内でも特に 1.0⁻³ まで 2 × 10⁻⁵ である場合にはより一層高輝度の輝度発光を示す。なお、第2回は BaF₂・BaBr₂ : 0.0002Eu, 2As 融合体についてのγ値と輝度発光輝

度との関係を示すグラフであるが、γ値が変化した場合、および共付添量(Δ)が要素である場合あるいは粉末と基板の両方からなる場合もまた殆ど同様の傾向にあることが確認された。また基板組成が上記既成式の範囲内で変化してもγ値と輝度の発光輝度との関係は第2回とほぼ同様の傾向にあることが確認された。

本発明の2価金属フロロハロゲン化合物蛍光体におけるニーロビウム付添量(γ値)範囲は、ヨーロピウムのみを付添剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化合物蛍光体の場合と同じく 1×10^{-3} まで 2×10^{-5} である。輝度の発光輝度の点からより好ましいγ値範囲は 1×10^{-5} まで 1×10^{-2} である。また本発明の2価金属フロロハロゲン化合物蛍光体におけるM²⁺量(×値)範囲およびBaX₂量(Δ値)範囲は、輝度の発光輝度の点から、従来の2価金属フロロハロゲン化合物蛍光体の場合と同じくそれをより $\Delta \times 1$ および 0.5 まで 1×2.5 に限

- 15 -

定される。

本発明の2価金属フロロハロゲン化合物蛍光体の輝度の励起スペクトルもヨーロピウムのみを付添剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化合物蛍光体のそれとはほぼ同じであり、本発明の蛍光体は450乃至800 nm の波長の光で励起される場合辉度最高光を示し、この波長範囲内でも特に450乃至700 nm の波長の光で励起される場合に高輝度の輝度発光を示す。

次に本発明の放射線像变换パネルについて説明する。

本発明の放射線像变换パネルは上記本発明の2価金属フロロハロゲン化合物蛍光体からなる蛍光体層を有する。一般に蛍光体層は蛍光体を適当な結合剤中に分散することによって形成される。蛍光体層が自己支持性のものである場合は蛍光体層自身が放射線像变换パネルとなり得るが、一般にはシート状の支持体の片面あるいは両面上に蛍光体層が形成さ

- 16 -

れ放射線像変換パネルとされる。さらには通常は蛍光体層の裏面(蛍光体層の支持体とは反対側の面)に蛍光体層を物理的にあるいは化学的に保護するための保護膜が設けられる。また蛍光体層と支持体との密着度を高める目的で蛍光体層と支持体との間に下記の層が設けられてもよい。

本発明の放射線像変換パネルは一般に以下のようにして製造される。まず本発明の2価金属フロロハロゲン化合物蛍光体1重層部に対してリヨリカーラー共聚物の結合剤を混合して蛍光体塗布液を調製し、これを適当な塗布方法によつて水平に撒かれた支持体上に塗布し、乾燥することによつて蛍光体層を形成し、放射線像変換パネルとする。この基台結合剤としては硝化錠、塩化ビニル・酢酸ビニル共聚合体、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリクロレタン等の通常塗膜成形用いられる結合剤が使用される。支持体としてはプラスチックシート、ガラス板、紙、金属板等種

- 17 -

-543-

- 18 -

成された発光体層を支持体上に接着してもよい。

以上説明したように、本発明の発光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後、 5.0 nm ～ 8.0 nm の光で発光するとエーテルガムのみを付活剤とする従来の2種を除くクロロヘキサジウム化物発光体よりも高強度の輝度発光を示す。従つて、本発明の発光体からなる発光板を有する本発明の放射線変換パネルはユーロビウムのみを付活剤とする従来の2種を除くクロロヘキサジウム化物発光体からなる発光板を有する放射線変換パネルよりも高強度である。このように本発明の発光体は放射線変換パネル用発光体として特に有用なものであるが、本発明の発光体の用途はこれに限られるものではない。すなわち、本発明の発光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等で励起すると近紫外乃至青色の輝度発光を示すので、増感紙、防護面罩、螢光ランプ等

にも利用することができる。また本発明の発光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等を照射し吸収せしめた後加熱すると熱发光を示すので、熱發光測定計等にも利用することができる。このよう式本発明の工業的利用価値は非常に大きい。

次に実施例によつて本発明を説明する。
実施例

下記(1)～(6)に示されるように各発光体原料を秤取し、ボールミルを用いて充分に混合して1種類の発光体原料混合物を調製した。

- (1) BaF_2 175.3g (1モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 333.2g (1モル)、 EuCl_3 0.052g (0.0002モル) および As_2O_3 0.002g (0.00001モル)
- (2) BaF_2 166.5g (0.95モル)、 BaF_2 1.4g (0.05モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 333.2g (1モル)、 EuCl_3 0.052g (0.0002モル) および As_2O_3 0.002g (0.00001モル)
- (3) BaF_2 166.5g (0.95モル)、 MgF_2 3.1g

g (0.05モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 333.2g (1モル)、 EuCl_3 0.052g (0.0002モル) および As_2O_3 0.002g (0.00001モル)

(4) BaF_2 166.5g (0.95モル)、 CaF_2 3.9g (0.05モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 336.4g (1.0モル)、 EuCl_3 0.052g (0.0002モル) および As_2O_3 0.002g (0.00001モル)

(5) BaF_2 166.5g (0.95モル)、 SrF_2 6.3g (0.05モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 336.4g (1.0モル)、 EuCl_3 0.077g (0.0003モル) および H_4SiO_4 0.002g (0.00002モル)

(6) BaF_2 166.5g (0.95モル)、 ZnF_2 5.2g (0.05モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 333.2g (1モル)、 EuCl_3 0.052g (0.0002モル) および H_4SiO_4 0.002g (0.00002モル)

(7) BaF_2 166.5g (0.95モル)、 CdF_2 7.5g (0.05モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 335.1g (1モル)、 EuCl_3 0.052g (0.0002モル)

01 BaF₂ 175.3g (1 モル) , BaCe₂·2H₂O
 244.2g (1 モル) , EuF₃ 0.042g (0.0002
 モル) および AsCe₂ 0.004g (0.00002
 モル)

02 BaF₂ 168.3g (0.96 モル) , BeF₃ 1.12
 g (0.04 モル) , BaCe₂·2H₂O 244.2g (1
 モル) , EuF₃ 0.042g (0.0002 モル) お
 よび SiO₂ 0.002g (0.00003 モル)

03 BaF₂ 164.8g (0.94 モル) , MgF₂ 3.7
 g (0.06 モル) , BaCe₂·2H₂O 251.6 g
 (1.03 モル) , EuF₃ 0.042g (0.0002
 モル) および H₂SiO₄ 0.001g (0.00001
 モル)

04 BaF₂ 166.5g (0.95 モル) , SrF₂ 6.3
 g (0.05 モル) , BaCe₂·2H₂O 249.1 g
 (1.02 モル) , EuCe₂ 0.077g (0.0003
 モル) および AsCe₂ 0.002g (0.00001
 モル)

05 BaF₂ 175.3g (1 モル) , BaBr₂·2H₂O

149857-23675(7)

319.6g (0.96 モル) , BaI₂·2H₂O 21.6
 g (0.05 モル) , EuCe₂ 0.129g (0.0005
 モル) および AsCe₂ 0.004g (0.00002
 モル)

06 BaF₂ 168.3g (0.96 モル) , BeF₃ 1.12
 g (0.04 モル) , BaBr₂·2H₂O 303.1 g
 (0.91 モル) , BaCe₂·2H₂O 24.4g (0.1
 モル) , EuF₃ 0.104g (0.0005 モル) お
 よび H₂SiO₄ 0.002g (0.00002 モル)

07 BaF₂ 164.8g (0.94 モル) , MgF₂ 3.7
 g (0.06 モル) , BaBr₂·2H₂O 322.8 g
 (0.969 モル) , BaI₂·2H₂O 21.8g (0.051
 モル) , EuF₃ 0.104g (0.0005 モル) お
 よび As₂O₃ 0.002g (0.00001 モル)

次に上記 1~4 構成の蛍光体原料混合物をそ
 れぞれアルミナルミネルミンで封入され、
 蛍光体原料混合物の封入 U(14) については
 2% の水素ガスを封入ガス封閉気中で
 30 分の加熱で、またそれ以外の蛍光体原
 料混合物については炭素封閉気中で 5 分

- 23 -

の加熱でそれぞれ 3 時間焼成した。焼成後ル
 ブルを灰炉から取り出しして空気中で急冷し
 た。得られた焼成物を粉碎した後、適にかけて
 粒子度をそろえ、蛍光体を得た。このよう
 にして製造した 18 種類の蛍光体それぞれに
 80 KVp の X 線を照射した後、分光器 (日立
 分光光度計 MMF-12A 型) にセットされたキ
 リングランプから発する光を分光して得た
 630 nm の光でこれらの蛍光体を励起して
 鋼尺発光輝度を測定した。その結果、これら
 の蛍光体の鋼尺発光輝度は、下表に示される
 通り其付属圖を用いないこと以外は同一の方
 法で測定した従来のユーロビーム付属と銅
 属フロロハロゲン化物蛍光体の同一条件で測
 定した鋼尺発光輝度よりも著しく高かつた。

- 24 -

蛍光体名	蛍光体の組成式	輝度余裕度 ^西
従来の蛍光体 ①	BaPz+BaBrz:0,0002Ba	100
	BaPz+BaBrz:0,0002Ba,0,00002As	182
従来の蛍光体 ②	(Ba _{0.8} ,Be _{0.2})Pz+BaBrz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Be _{0.2})Pz+BaBrz:0,0002Ba,0,00002As	115
従来の蛍光体 ③	(Ba _{0.8} ,Mg _{0.2})Pz+BaBrz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Mg _{0.2})Pz+BaBrz:0,0002Ba,0,00002As	110
従来の蛍光体 ④	(Ba _{0.8} ,Ca _{0.2})Pz+1,01BaBrz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Ca _{0.2})Pz+1,01BaBrz:0,0002Ba,0,00002As	140
従来の蛍光体 ⑤	(Ba _{0.8} ,Sr _{0.2})Pz+1,01BaBrz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Sr _{0.2})Pz+1,01BaBrz:0,0002Ba,0,00002As	150
従来の蛍光体 ⑥	(Ba _{0.8} ,Zn _{0.2})Pz+BaBrz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Zn _{0.2})Pz+BaBrz:0,0002Ba,0,00002As	170
従来の蛍光体 ⑦	(Ba _{0.8} ,Cd _{0.2})Pz+BaBrz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Cd _{0.2})Pz+BaBrz:0,0002Ba,0,00002As	120

- 26 -

従来の蛍光体 ⑧	BaPz+BaCgz:0,0002Ba BaPz+BaCgz:0,0002Ba,0,00002As	100 150
従来の蛍光体 ⑨	(Ba _{0.8} ,Be _{0.2})Pz+BaCgz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Be _{0.2})Pz+BaCgz:0,0002Ba,0,00002As	110
従来の蛍光体 ⑩	(Ba _{0.8} ,Mg _{0.2})Pz+1,03BaCgz:0,0002Ba	100
	(Ba _{0.8} ,Mg _{0.2})Pz+1,03BaCgz:0,0002Ba,0,00002As	120
従来の蛍光体 ⑪	(Ba _{0.8} ,Sr _{0.2})Pz+1,02BaCgz:0,0002Ba (Ba _{0.8} ,Sr _{0.2})Pz+1,02BaCgz:0,0002Ba,0,00002As	100 120
従来の蛍光体 ⑫	BaPz+1,01Ba(Po _{0.8} ,I _{0.2}):0,0005Ba BaPz+1,01Ba(Po _{0.8} ,I _{0.2}):0,0005Ba,0,00002As	100 180
従来の蛍光体 ⑬	(Ba _{0.8} ,Be _{0.2})Pz+1,01Ba(Br _{0.8} ,C _{0.2}):0,0005Ba (Ba _{0.8} ,Be _{0.2})Pz+1,01Ba(Br _{0.8} ,C _{0.2}):0,0005Ba,0,00002As	100 120
従来の蛍光体 ⑭	(Ba _{0.8} ,Mg _{0.2})Pz+1,02Ba(Br _{0.8} ,I _{0.2}):0,0005Ba (Ba _{0.8} ,Mg _{0.2})Pz+1,02Ba(Br _{0.8} ,I _{0.2}):0,0005Ba,0,00002As	100 115

※ 輝度余裕度は従来の蛍光体を100とする相対値で表わしたものである。

- 27 -

在に、上記 14 種類の半透明の蛍光体それについて、蛍光体 B 亜量面および硝化鉄・真鍮部を溶剤（アセトン、酢酸エチルおよび酢酸メチルの混成）を用いて混合し、粘度がおよそ 50 センチストークスの蛍光体塗布液を調製した。次にこの塗布液を水平に広いたガリエチレンテレファレートフィルム（支持体）上にナイフコーターを用いて均一に塗布し、50 °C で乾燥して幅厚がおよそ 300 μ の蛍光体層を形成し、次にこの蛍光体層上に酢酸セトロースのアセトン溶液を均一に塗布し、乾燥して幅厚がおよそ 8 μ の透明保護膜を形成して、14 種類の放射線検査用バケルを作製した。これとは別に比較のために上記結果のユーロピウム付含 2 個金錯フロロハロゲン化物蛍光体を用い、上記と同様にして放射線検査用バケルを作製した。

このようにして得られた本発明の放射線検査用バケルの感度（それぞれの放射線検査用バケルの管電圧 80 KVp の X 線を照射した後、

特開昭57-23675(2)

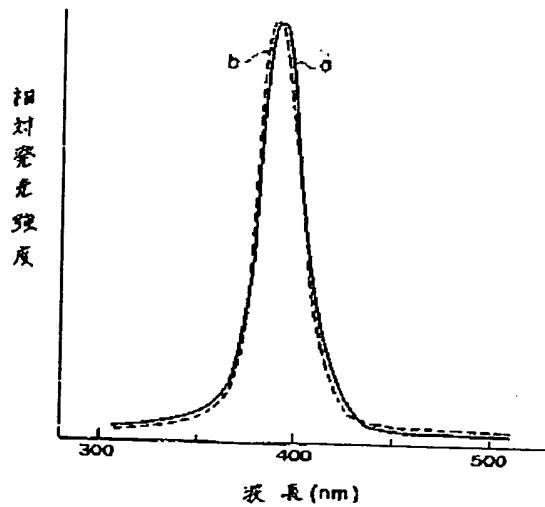
Re - Ne レーザ光（633 nm）で励起した時の輝度による輝光輝度）は、上表の蛍光体の輝光輝度の比較の場合と同様に、いずれも比較のために作製した往々のユーロピウム付含 2 個金錯フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線検査用バケルよりも高かつた。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の各蛍光体の輝光輝度スペクトルを例示するグラフである。

第 2 図は本発明の蛍光体における共付属剤量（2 倍）と輝光輝度との関係を例示するグラフである。

第 1 図



14版57-23675(10)

第2圖

